

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-298058

(43)Date of publication of application : 18.11.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/04
H01M 10/40

(21)Application number : 08-134184 (71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 02.05.1996 (72)Inventor : SATO KOJI
MIYANOWAKI SHIN

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE PLATE FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To precisely apply an active material coating solution to a current collector surface in pattern form at high speed and manufacture an electrode plate minimized in the loss of the expensive active material by using photogravure method for the application of the electrode coating solution.

SOLUTION: An electrode coating solution formed of an active material and a binder is applied to a current collector surface to form an active material layer, whereby an electrode plate is manufactured. The coating solution is pattern-applied to only the necessary area of the current collector surface by photogravure method to form the active material layer. In application of the electrode coating solution, photogravure method is adapted, and a pattern is preliminarily formed on a photogravure roll. Thus, a periodic pattern can be formed on the current collector surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 31.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 30.11.2004

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-298058

(43) 公開日 平成9年(1997)11月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/04 10/40			H 0 1 M 4/04 10/40	A Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-134184

(22) 出願日 平成8年(1996)5月2日

(71) 出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72) 発明者 佐藤 康志

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72) 発明者 宮之脇 伸

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池用電極板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 集電体面に、活物質層形成用塗布液をパターン状に、高速で且つ正確に塗布することができ、しかも高価な活物質材料のロスが少ない非水電解液二次電池用電極板の製造方法を提供すること。

【解決手段】 集電体面に活物質と結着剤とからなる電極用塗工液を塗工して活物質層を形成する非水電解液二次電池用電極板の製造方法において、上記塗工液を集電体面の必要領域のみにグラビア印刷方式によりパターン塗工して活物質層を形成することを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 集電体面に活物質と結着剤とからなる電極用塗工液を塗工して活物質層を形成する非水電解液二次電池用電極板の製造方法において、上記塗工液を集電体面の必要領域のみにグラビア印刷方式によりパターン塗工して活物質層を形成することを特徴とする非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【請求項 2】 活物質層を形成する必要のない領域が、端子の取り出し部分又は電池の製造上不要となる部分である請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【請求項 3】 複数回の重ね塗工を行なう請求項 1 に記載の非水電解液二次電池用電極板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、例えば、リチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池用電極板（以下単に電極板という）の製造方法に関し、更に詳しくは端子取り出し部又は電池の製造上不要となる部分を除いて、集電体面にパターン状の活物質層を経済的に形成することができる電極板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器や通信機器の小型化及び軽量化が急速に進んでおり、これらの駆動用電源として用いられる二次電池に対しても小型化及び軽量化の要求が強くなってきている。これらの要求に対して、従来のアルカリ蓄電池に代わって、高エネルギー密度で且つ高電圧を有するリチウムイオン二次電池に代表される非水電解液二次電池が提案されている。

【0003】又、二次電池の性能に大きく影響を及ぼす電極板に関しては、充放電サイクル寿命を延長させるために、又、高エネルギー密度化のために薄膜大面積化を図ることが提案されている。例えば、特開昭 63-10456 号公報や特開平 3-28526 2 号公報等に記載されているように、金属酸化物、硫化物、ハロゲン化物等の正極活物質粉末に、導電剤及び結着剤（バインダー）を適当な湿潤剤（溶媒）に分散溶解させて、ペースト状の活物質塗工液を調製し、金属箔からなる集電体を基体とし、該基体上に上記塗工液を塗工して塗工層（活物質層）を形成して得られる正極電極板が開示されている。

【0004】この際、結着剤として、例えば、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂、又はシリコン・アクリル共重合体が用いられている。又、負極電極板は、カーボン等の負極活物質に結着剤を適当な湿潤剤（溶媒）に溶解させたものを加えて、ペースト状の活物質塗工液を調製し、金属箔集電体に塗工して得られる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記塗工型の電極板において、活物質塗工液の調製に用いられる結着剤は、非

水電解液に対して電気化学的に安定であって、電解液へ溶出しにくいこと、更には塗工することから何らかの溶媒に可溶である必要がある。上記の活物質塗工液を金属箔集電体に塗工して得られる電極板において、塗工及び乾燥されて形成される活物質層（塗工層）は可撓性が十分であり、電池の組立工程及び充放電時に、剥離、脱落、ひび割れ等が生じないように十分な密着性を有することが要求される。

【0006】又、電極板から端子を取る場合、集電体のその部分には、活物質層が形成されていないことが必要である。即ち、最終的に得られる電極板は、端子と取り出し部には活物質層がなく、その他の部分に活物質層が形成されるように、集電体面にパターン状に活物質層を形成することが望ましい。又、活物質層の上から直接端子を取り出すことも可能であるが、集電体から端子を取り出す場合と比較して抵抗値が大きくなり、電池性能が劣る可能性がある。更に、電池の作製上、活物質層が形成されていない部分が必要となる場合も生じる。例えば、電極を折り曲げて電池管に入れて電池を作製する場合、折り曲げ部に活物質層が存在すると、その折り曲げ時に活物質層の脱落やひび割れ等が生ずる場合がある。そのためには上記の折り曲げ部には活物質層が存在しない方が望ましい。

【0007】従って本発明の目的は、上記従来技術の問題点を解決し、集電体面に、活物質塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質のロスが少ない電極板の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、集電体面に活物質と結着剤とからなる電極用塗工液を塗工して活物質層を形成する電極板の製造方法において、上記塗工液を集電体面の必要領域のみにグラビア印刷方式によりパターン塗工して活物質層を形成することを特徴とする電極板の製造方法である。

【0009】本発明によれば、電極用塗工液の塗工に際し、グラビア印刷方式を用い、且つグラビア印刷ロールにパターンを形成しておくことによって、集電体面に周期的なパターンの形成が可能になる。従って、集電体面に活物質塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質のロスが少ない。

【0010】

【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳細に説明する。本発明の方法では、先ず活物質と結着剤とそれらの分散媒体とを用いて電極用塗工液を調製する工程、該塗工液をグラビア印刷方式を用いて集電体面にパターン状に塗工する工程、塗工後に塗工層から分散媒体を除去する工程、更には必要に応じて活物質層の表面を平坦化する工程からなる。

【0011】本発明の電極板に用いられる集電体としては、例えば、アルミニウム、銅等の金属箔が好ましく用いられる。金属箔の厚さとしては、5～30 μ m程度のものを用いる。本発明では、上記集電体の一方の表面に正活物質層又は負活物質層を形成する。本発明で用いられる正極活物質としては、例えば、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等のリチウム酸化物、 TiS_2 、 MnO_2 、 MoO_3 、 V_2O_5 等のカルコゲン化合物のうちの一つ、或いは複数種が組み合わせて用いられる。一方、負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、或いはグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料、又はリチウムイオンをインターカレートする材料が好ましく用いられる。特に、 LiCoO_2 を正極活物質として、そして炭素質材料を負極活物質として用いることにより、4V程度の高い放電電圧のリチウム系二次電池が得られる。

【0012】これらの活物質は形成される塗工層中に均一に分散されるのが好ましい。このため、本発明においては、活物質として1～100 μ mの範囲の粒径を有し、平均粒径が10 μ m程度の粉体を用いるのが好ましい。上記活物質を含む塗工液の調製に用いられる結着剤としては、例えば、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリウレタン樹脂、セルロース樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリビニル樹脂、フッ素系樹脂及びポリイミド樹脂等の熱可塑性樹脂、又はゴム系の樹脂、アクリレートモノマー又はオリゴマー或いはそれらの混合物からなる電離放射線硬化性樹脂、更にはこれらの各種樹脂の混合物を使用することができる。

【0013】本発明で使用する活物質塗工液の具体的な調製方法について説明する。先ず、上記に挙げたような材料から適宜に選択された結着剤と粉末状の活物質とを、トルエン、メチルエチルケトン、N-メチルピロリドン或いはこれらの混合物等の有機溶媒からなる分散媒体に入れ、更に必要に応じて導電剤を混合させた組成物を、従来公知のホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ロールミル等の分散機を用いて混合分散することによって調製する。又、塗工液をグラビア印刷方式で塗工するためには、得られる塗工液の粘度を約2,000～60,000cpsの範囲に調整することが好ましい。上記塗工液の調製に際して必要に応じて添加する導電剤としては、例えば、グラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック等の炭素質材料が用いられる。

【0014】本発明の主たる特徴は、上記塗工液をグラビア印刷方式を用いて集電体面にパターン状に活物質層を形成することである。本発明で使用するグラビア印刷方式は、従来雑誌等の印刷に広く用いられている印刷方式である。この印刷方式では、円筒形の版胴にインキを取り込む凹部が形成され、この凹部に取り込まれたインキを紙等の被印刷物に転写する。本発明では、活物質塗

工液の集電体面への塗工にこのグラビア印刷方式を応用して、活物質塗工液を集電体面に塗工する際に、端子の取り出し部に相当する以外のグラビア版の面に適当な深さの凹部を作成し、活物質塗工液を集電体面に塗工する。尚、通常のグラビア印刷に用いる金属ドクターでは、上記塗工液の印刷が長時間の渡ると、ドクターの摩耗が生じて塗工液中にドクターの金属が混入する可能性があり、その結果活物質層に異種金属が混入し電池性能に悪影響を与える虞がある。この場合にはドクター刃ではなく、ロールからなる刃、例えば、コンマロール等をドクター刃の代わりに用いることも可能である。によりし

【0015】このようにして集電体面にパターン状の活物質層が形成される。但し、グラビア印刷による1回の塗工厚みは、通常数 μ m～数十 μ mであるので、所望の厚みの活物質層が形成されるように複数回の重ね塗工を行なうことが好ましい。この複数回の重ね塗工を行なう場合、塗工パターンがズレないように、センサーを用いて複数回の重ね塗工を行なうことが望ましい。例えば、乾燥膜厚80 μ mの活物質層を形成する場合、乾燥膜厚として20 μ mの版深さを有する4ヘッドのグラビア印刷版を用い、4回の塗工をセンサーによりパターンを同調させて印刷することにより、所望膜厚の活物質層をパターン状に形成することができる。

【0016】活物質塗工液を集電体面に塗工ごとにドライヤーにてその乾燥を行なうことが望ましい。ドライヤーはロールサポートタイプ、フローティングタイプ及びそれらの組み合わせのいずれを用いてもよく、ドライヤー部のノズル形状部から熱風を塗工面に吹きつけて乾燥を行なう。熱風の温度は80～140℃程度であり、特に140℃を超える温度では、集電体が銅箔である場合に、銅が酸化されて集電体面の色の変化が生じる虞があるので、高温側では乾燥温度の制御が必要である。1回の塗工ごとの乾燥は十分に行なってもよく、不十分であってもよいが、不十分である場合には、次の塗工に影響が出ない（前回の塗工面に塗工してもその塗工面が荒れない）程度の乾燥であればよい。複数回の塗工によって、活物質層が必要塗工量となった後には、塗工層全厚に亘って塗工層中の乾燥は溶媒を十分に蒸発させ、塗工層全体を十分に乾燥させる必要がある。乾燥後の活物質層の厚さは10～200 μ m、好ましくは50～150 μ mの範囲であり、このような厚さになるように前記塗工時の塗工量を設定する。

【0017】更に、乾燥後においては、塗工層に金属ロール、加熱ロール、シートプレス機等を用いてプレス処理を施して表面を平滑化することもできる。この際のプレス条件としては、500Kg \cdot f/cm²未満では塗工層の均一性が得られにくく、又、7,500Kg \cdot f/cm²を超えると、集電体基材を含めた電極板自体が破損してしまうため、プレス条件は500～7,500Kg

5

f/cm^2 の範囲が好ましい。更に好ましくは3,000~5,000 $\text{Kg f}/\text{cm}^2$ の範囲である。更に、上記の電極板を用いて電池の組み立て工程に移る前に、電極板の活物質塗工層中の水分を除去するために、更に加熱処理や減圧処理等を行うことが好ましい。

【0018】以上のようにして作製した本発明の正極及び負極の電極板を用いて、例えば、リチウム系二次電池を作製する場合には、電解液として、溶質のリチウム塩を有機溶媒に溶かした非水電解液が用いられる。非水電解液を形成する溶質のリチウム塩としては、例えば、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiCl 、 LiBr 等の無機リチウム塩、及び $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$ 、 $\text{LiOSO}_2\text{C}_7\text{F}_{15}$ 等の有機リチウム塩等が用いられる。

【0019】この際に使用される有機溶媒としては、環状エステル類、鎖状エステル類、環状エーテル類、鎖状エーテル類等が挙げられる。環状エステル類としては、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ピニレンカーボネート、2-メチルーγ-ブチロラクトン、アセチルーγ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン等が挙げられる。鎖状エステル類としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルブチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルブチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルプロピルカーボネート、プロピオン酸アルキルエステル、マロン酸ジアルキルエステル、酢酸アルキルエステル等が挙げられる。

【0020】環状エーテル類としては、例えば、テトラヒドロフラン、アルキルテトラヒドロフラン、ジアルキルアルキルテトラヒドロフラン、アルコキシテトラヒドロフラン、ジアルコキシテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、アルキル-1,3-ジオキソラン、1,4-ジオキソラン等が挙げられる。鎖状エーテル類としては、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールジアルキルエーテル、テトラエチレングリコールジアルキルエーテル等が挙げられる。

【0021】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」とあるのは「重量部」である。

実施例1

6

まず、正極活物質塗工液を以下の方法により調製した。1~100 μm 粒径を持ち平均粒径10 μm の LiCoO_2 粉末90部、導電剤としてグラファイト粉末5部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（ダイキン工業（株）製、ネオフロンVDF VP-850）5.0部及びN-メチルピロリドン20部の配合比で、予めポリフッ化ビニリデンをN-メチルピロリドンにて溶解したワニスを作製した後、そのワニスをを用いブラネタリーミキサー（（株）小平製作所製）にて30分間粉末を攪拌混合することにより、スラリー状の正極塗工液を得た。この塗工液の粘度は、B型粘度計で測定したところ約10,000 cps であった。

【0022】厚さ20 μm 、幅300mmのアルミ箔上にグラビアコーターにて上記正極活物質塗工液を幅280×長さ500mmの大きさに1回目の塗工を行ない乾燥した。この塗工及び乾燥を合計4回繰り返して、乾燥後の膜厚80 μm の活物質層を形成した。上記のグラビアコーターの版は、幅50mmの未塗工部が形成され、版の凹部300 μm の深さで製版されているものを用いた。その後得られた塗工層を80℃のオーブン中にて乾燥後、更に80℃の真空オーブン中で48時間熟成して水分を除去して正極電極板を得た。

【0023】次に負極活物質塗工液を次のようにして調製した。グラファイト粉末85部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（ダイキン工業（株）製、ネオフロンVDF VP-850）15部及び分散媒体としてN-メチルピロリドン160部の配合比で、正極の作成に用いたと同じミキサーを用い8,000回転の条件で粉末を分散させ、負極活物質塗工液を得た。前記正極板の場合と同様にして、負極集電体である圧延銅箔上にグラビア印刷方式を用いて塗工し、以下正極板の場合と同様にして負極電極板を得た。以上で得られた正極板及び負極板は、電池の端子部を接続する端子取り出し部分（未塗工部）が形成されており、又、それぞれの塗工液の使用ロスが極端に少なく、殆どすべての塗工液が有効利用され、最終的に電極板の製造コストが低下した。

【0024】実施例2

まず、正極活物質塗工液を以下の方法により調製した。実施例1に示した1~100 μm 粒径を持ち、且つ平均粒径10 μm の LiCoO_2 粉末90部、導電剤としてグラファイト粉末5部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（ダイキン工業（株）製、ネオフロンVDF VP-850）5部、及び分散媒体としてN-メチルピロリドン400部の配合比で実施例1におけると同様に塗工液を作製した。グラビア版として、250 μm の深さの30線の斜線目版（斜線目が形成されていない部分の幅が50mm）を用いて、上記塗工液を厚さ20 μm 、幅300mmのアルミ箔集電体上に、塗工ごとに不十分に乾燥しながら5回重ね塗工し、最後に80℃のオーブン中にて乾燥後、更に80℃の真空オーブン中で4

7

8時間熟成して水分を除去して乾燥膜厚で $100\mu\text{m}$ のパターン化された活物質層を有する正極電極板を得た。

【0025】次に負極活物質塗工液を次のようにして調製した。グラファイト粉末85部、結着剤としてポリフッ化ビニリデン樹脂（ダイキン工業（株）製、ネオフロンVDF VP-850）15部及び分散媒体としてN-メチルピロリドン400部の配合比で、分散機で8,000回転の条件で粉末を分散させ、負極活物質塗工液を得た。前記正極板の場合と同様にして、負極集電体である圧延銅箔上にグラビア印刷方式を用いて塗工し、以下正極板の場合と同様にして負極電極板を得た。以上で得られた正極板及び負極板は、電池の端子部を接続する端子取り出し部分（未塗工部）が形成されており、又、それぞれの塗工液の使用ロスが極端に少なく、殆どすべての塗工液が有効利用され、最終的に電極板の製造コストが低下した。

【0026】実施例3

実施例2と同一の塗工液を用い、 $250\mu\text{m}$ の版深さで、格子状の版面を有するグラビア版を用いて、実施例2と同様に塗工液を集電体上に塗工ごとに不十分に乾燥しながら5回重ね塗工し、最後に実施例2と同様に乾燥して乾燥膜厚で $100\mu\text{m}$ のパターン化された活物質層を有する正極電極板を得た。以下実施例2と同様にした。

【0027】以上の実施例1～3においては、グラビア印刷方式により、又、塗工を複数回に分けて重ね塗工す

8

る場合には、塗工ごとに形成される塗膜が薄いために、その乾燥が容易であり、且つパターンの精度を $\pm 1\text{mm}$ 以内にすることができた。又、塗工機械の乾燥フードの長さを8mとし、乾燥温度を 100°C とした場合には最高で $10\text{m}/\text{min}$ の速度で塗工が可能であった。特に実施例1では実施例2及び実施例3に比べて塗工液の固形分が高いために、乾燥時の溶剤（N-メチルピロリドン）の量が少ないことから、より容易に乾燥を行なうことができた。

10 【0028】比較例1

実施例1で用いたと同じ正極用塗工液及び負極塗工液を用い、塗工方法として、いずれもダイコーターを用いて、ダイコーター部分の前後の移動を行ない、パターンの形成を行なった、その結果、塗工速度が $5\text{m}/\text{min}$ でまでは十分な精度でパターン塗工が可能であったが、塗工速度の上昇に伴い、ダイコーターの前後スピードが遅くなり、塗工速度に追いついて行かなくなって、 $10\text{m}/\text{min}$ の塗工速度では、塗工層のパターン精度を $\pm 1\text{mm}$ の範囲に制御することが困難であった。

20 【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、電極用塗工液の塗工にグラビア印刷方式を用いることによって、集電体面に、活物質塗工液をパターン状に、高速で且つ正確に塗工することができ、しかも高価な活物質のロスが少ない電極板の製造方法が提供される。